



تئوری جذب سطحی

$$q = f(c, T)$$
$$q = f(c) \quad T = \text{constant}$$

تعدادل (ترمودینامیک)

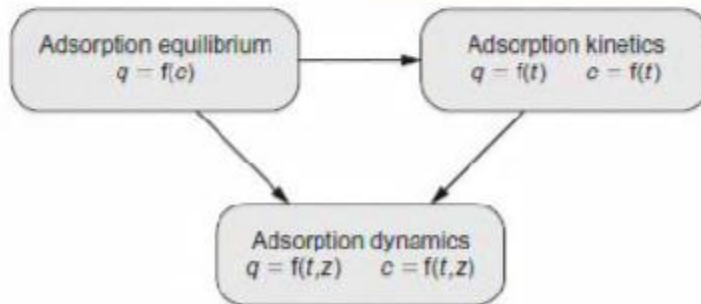
$$q = f(t), c = f(t)$$

سینتیک

$$q = f(t, z), c = f(t, z)$$

دینامیک (مکان و زمان)

تئوری جذب





تعادل در جذب سطحی

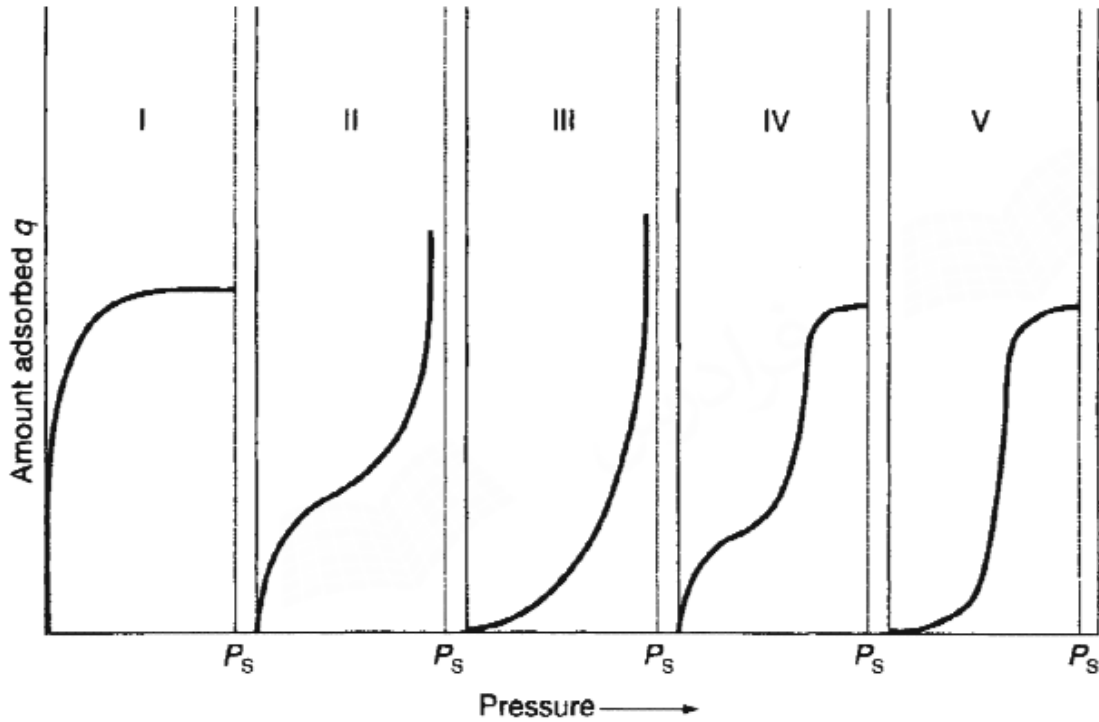
- تماس به اندازه کافی طولانی بین جاذب و محلول
- ایجاد تعادل بین غلظت ماده جذب شده در جاذب و غلظت باقی مانده در توده محلول
- رابطه تعادلی ایزوترم جذب نام دارد (رابطه بین غلظت ماده جذب شده و میزان جذب)
- میزان جذب: جرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب (q_{eq})
- غلظت تعادلی ماده جذب شده (C_{eq})
- ارتباط بین q_{eq} و C_{eq} وابسته به نوع جذب (شیمیایی، فیزیکی)
- این رابطه به صورت تجربی با آزمایش جذب در دمای ثابت به دست می آید.

$$q_{eq} = f(C_{eq}, T)$$

$$T = \text{const} \Rightarrow q_{eq} = f(C_{eq})$$



انواع ایزوترم جذب



نوع ا، II و IV احتمال بیشتر
محور افقی: فشار نسبی p/p_0 ()



انواع ایزوترم جذب

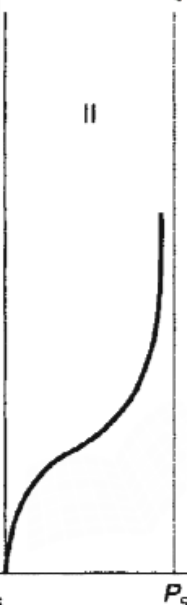
نوع I (منحنی لانگمویر)

- شکل: به سرعت در فشارهای پایین بالا می‌رود و سپس به یک حد نهایی (فلت) می‌رسد.
- مکانیزم: جذب تک‌لایه ای با ظرفیت محدود. معمولاً در جاذب‌های ریزحفره (میکروپروس) مانند زئولیت‌ها و کربن فعال با حفرات ریز
- ظرفیت: تمایل به اشباع کامل در فشارهای متوسط



نوع II

- شکل: در ابتدا خمیدگی به سمت بالا سپس با شروع جذب چندلایه‌ای افزایش ملایم و بی‌نهایت در فشارهای بالا
- مکانیزم: جذب چندلایه ای غیرمحدود روی سطوح غیرمتخلخل یا ماکروحفره
- کاربرد: جذب نیتروژن روی سیلیکاژل یا اکسید آهن در دمای پایین





انواع ایزوترم جذب

نوع III

- شکل: بدون نقطه عطف اولیه، به صورت مقعر به سمت محور فشار افزایش می‌یابد.
- مکانیزم: برهمکنش ضعیف جاذب-جذب شونده (نیروهای واندروالسی ضعیف).
- جذب تک‌لایه ناقص بوده و جذب چندلایه‌ای زودتر شروع می‌شود.
- مثال: جذب ید یا آب روی کربن گرافیتی.



نوع IV

- شکل: مشابه نوع II اما با حلقه پسماند هیستریزیس در فشارهای متوسط به بالا (برگشت ناپذیری بین جذب و واجذب).
- مکانیزم: جذب چندلایه روی مزوحفرات (۲-۵۰ نانومتر) همراه با پدیده مویینگی (باعث پرشدگی و تخلیه در فشارهای متفاوت).
- مثال: جذب نیتروژن روی آلومینا یا سیلیکای مزوحفره (مانند MCM-41)





انواع ایزوترم جذب

نوع V

- شکل: مشابه نوع III اما با پسماند هیستریزیس در فشارهای میانی (نشانه مزوحفره بودن).
- مکانیزم: برهمکنش ضعیف جاذب-جذب شونده همراه با موینگی در حفرات.
- مثال: جذب بخار آب روی کربن فعال یا زئولیت آب‌گریز.



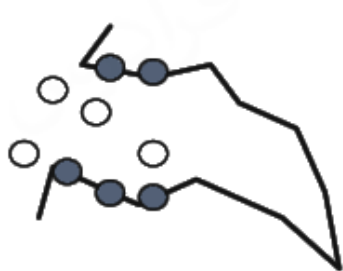


مدل های توصیفی ایزوترم جذب

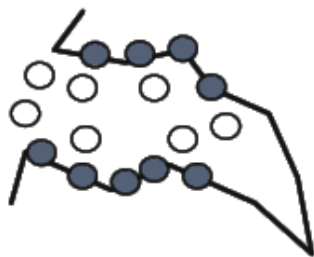
مدل لانگمویر

فرضیات اصلی مدل ایزوترم لانگمویر (Langmuir Isotherm) عبارتند از:

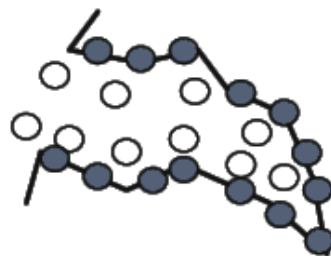
- ۱- سطح همگن: تمام جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب از نظر انرژی یکسان هستند. هیچ ناهمگنی در سطح وجود ندارد.
- ۲- تک لایه شدن: جذب فقط به صورت یک لایه تک مولکولی روی سطح صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر، پس از پر شدن تمام جایگاه‌های سطح، هیچ جذب دیگری رخ نمی‌دهد.
- ۳- برهم‌کنش نکردن مولکول‌ها: مولکول‌های جذب شده روی سطح با یکدیگر برهم‌کنش ندارند و مستقل از هم عمل می‌کنند.
- ۴- انرژی جذب ثابت: انرژی لازم برای جذب یک مولکول روی یک جایگاه خالی، مستقل از میزان پرشدگی سطح و یکسان برای همه جایگاه‌ها است.
- ۵- جذب موضعی: مولکول‌ها در جایگاه‌های مشخصی جذب می‌شوند و آزادانه روی سطح حرکت نمی‌کنند.
- ۶- تعادل دینامیکی: در هر لحظه، نرخ جذب (برخورد مولکول‌ها به جایگاه‌های خالی) با نرخ واجذب (خروج مولکول‌ها از جایگاه‌های پر) برابر است.



مراحل اولیه



مراحل میانی



مرحله تعادل



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل لانگمویر (۲ پارامتری)

• معادله جذب بر مبنای تعادل دینامیکی بین جذب (میعان) و واجذب (تبخیر)

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1+bC} \Rightarrow \frac{C}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C$$

• پارامترهای ایزوترم (b و q_m)

• q_m همان واحد q را دارد (بارگیری جاذب)

• واحد b عکس واحد غلظت (یک ثابت وابسته به دما)

• $bC \ll 1$ (ایزوترم هنری)

• $bC \gg 1$ (بارگیری بیشینه)

• جذب متان و آرگون بر روی زئولیت سودالیت

• برای توضیح داده‌های محلول‌های آبی خیلی مناسب نیست.

$$q = q_m b C = K_H C$$

$$q = q_m$$



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مثال: آزمایشاتی بمنظور بررسی شرایط تعادلی جذب ترتیب داده شده است. روش آزمایش به اینصورت است که مقدار مشخصی از جاذب کربن فعال به فلاکس حاوی 200 ml از پساب صنعتی اضافه می شود. همچنین یک فلاکس بدون کربن فعال نیز بعنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است. با انجام تست COD بار آلی ترکیبات شیمیایی اندازه گیری شده است. داده های موجود در جدول نتایج را با استفاده از مدل لانگمویر تحلیل نمائید.



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

Ce/qe	Ce (mg/l)	q _e (mg/mg)	جرم آلاینده جذب شده (mg)	COD نهایی (mg/l)	حجم پساب صنعتی (ml)	جرم کربن فعال (mg)	شماره فلاکس
77.05	4.7	0.061	49.06	4.7	200	804	1
95.90	7.0	0.073	48.60	7.0	200	668	2
99.04	9.31	0.094	48.14	9.31	200	512	3
140.67	16.6	0.118	46.68	16.6	200	393	4
233.81	32.5	0.139	43.50	32.5	200	313	5
400.00	62.8	0.157	37.44	62.8	200	238	6
...	250	0	0	250	200	0	7



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

محاسبات آزمایش ۱:

جرم آلاینده جذب شده

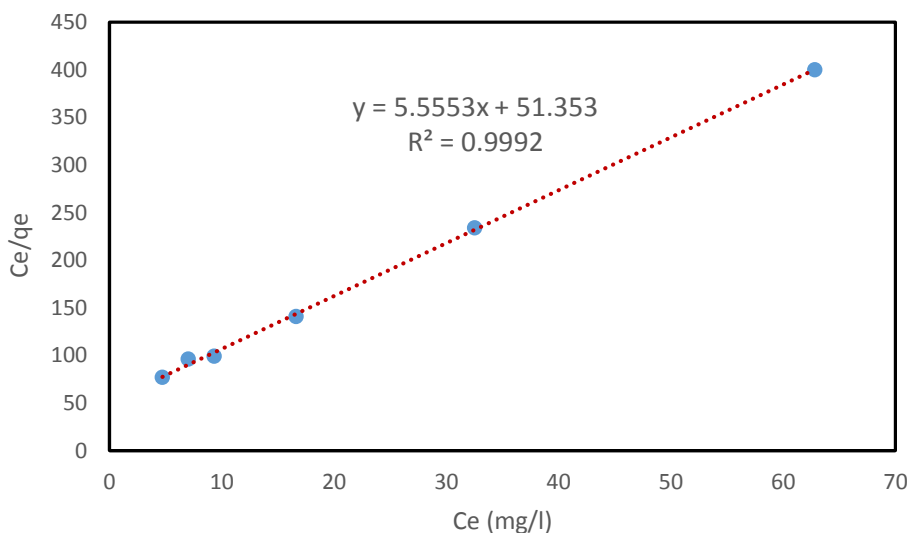
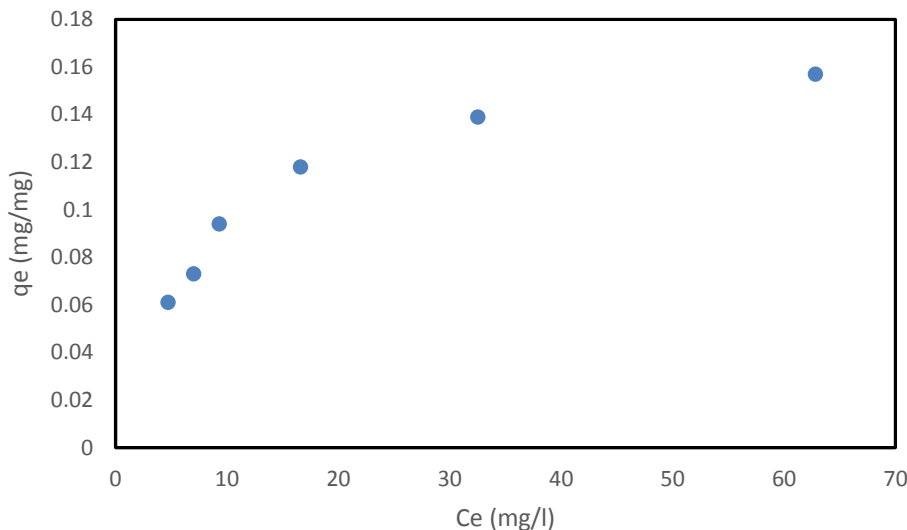
Mass of Adsorbate

$$= (250 - 4.7) \text{ mg/l} \times 200 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}$$

$$= 49.06 \text{ mg}$$

$$q_e = \frac{\text{Mass of Adsorbate}}{\text{Mass of Adsorbent}} = \frac{49.06 \text{ mg}}{804 \text{ mg}}$$

$$= 0.061 \text{ mg/mg}$$



حال با استفاده از فرم خطی مدل لانگمویر

معادله بهترین خط گذرنده از داده های C_e/q_e

بر حسب C_e را بدست آورده و دو پارامتر مدل

را با توجه به مقادیر شیب و عرض از مبدأ این

خط تعیین می نماییم.



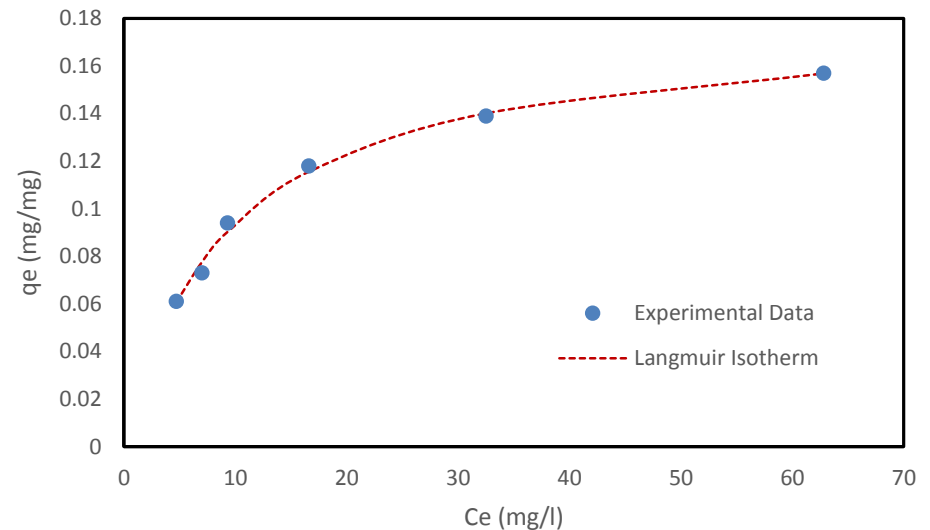
مدل های توصیفی ایزوترم جذب

فرم خطی مدل لانگمویر

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad \Leftrightarrow \quad y = 5.5553x + 51.353$$

$$q_m = \frac{1}{5.5553} = 0.18 \text{ mg/mg}$$

$$\frac{1}{q_m b} = 51.353 \Rightarrow b = 0.108 \text{ l/mg}$$





مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل فروندلیچ

فرضیات اصلی مدل ایزوترم فروندلیچ (Freundlich Isotherm) عبارتند از:

- ۱- سطح ناهمگن: فروندلیچ فرض می کند که سطح جاذب از نظر انرژی، ناهمگن است و جایگاه های فعال با انرژی های مختلف وجود دارند.
- ۲- توزیع نمایی جایگاه ها: انرژی جذب روی سطح به صورت نمایی (یا لگاریتمی) تغییر می کند. به عبارت دیگر، تعداد جایگاه ها با کاهش انرژی جذب، به طور نمایی افزایش می یابد.
- ۳- وابستگی انرژی جذب به پرشدگی: هرچه سطح بیشتر پوشیده شود، انرژی جذب برای مولکول های بعدی کاهش می یابد (به دلیل اشغال جایگاه های پرانرژی تر در ابتدا و سپس جایگاه های کم انرژی تر).
- ۴- عدم وجود حد اشباع مشخص: برخلاف لانگمویر که یک تک لایه کامل (حداکثر ظرفیت) دارد، مدل فروندلیچ به صورت تئوری یک ظرفیت حداکثر مشخص فرض نمی کند و جذب می تواند بدون محدودیت مشخص ادامه یابد (اگرچه در عمل، اشباع در غلظت های بسیار بالا رخ می دهد).
- ۵- امکان جذب چندلایه: اگرچه فروندلیچ در اصل برای تک لایه روی سطح ناهمگن ارائه شد، اما در عمل برای بسیاری از سامانه های جذب فیزیکی که جذب چندلایه رخ می دهد، برازش خوبی دارد (برخلاف لانگمویر که صرفاً تک لایه است).

نکته مهم: ایزوترم فروندلیچ، یک مدل تجربی است که معمولاً برای جذب فیزیکی روی سطوح ناهمگن (مانند کربن فعال، خاک، زئولیت ها) بسیار بهتر از لانگمویر عمل می کند، زیرا فرض سطح همگن در طبیعت به ندرت برقرار است. با این حال، در غلظت های بالا، این مدل به دلیل نبود حد اشباع، از دقت می افتد.



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل فروندلیچ (۲ پارامتری)

• مناسب برای توضیح جذب از محلول های آبی به ویژه روی کربن فعال

• فرایندهای جذب در تصفیه فاضلاب و پساب

$$q = KC^{1/n} \Rightarrow \log q = \log K + 1/n \log C$$

• مدل های پیشگویی جذب چند جزئی

• پارامترهای جذب K و n

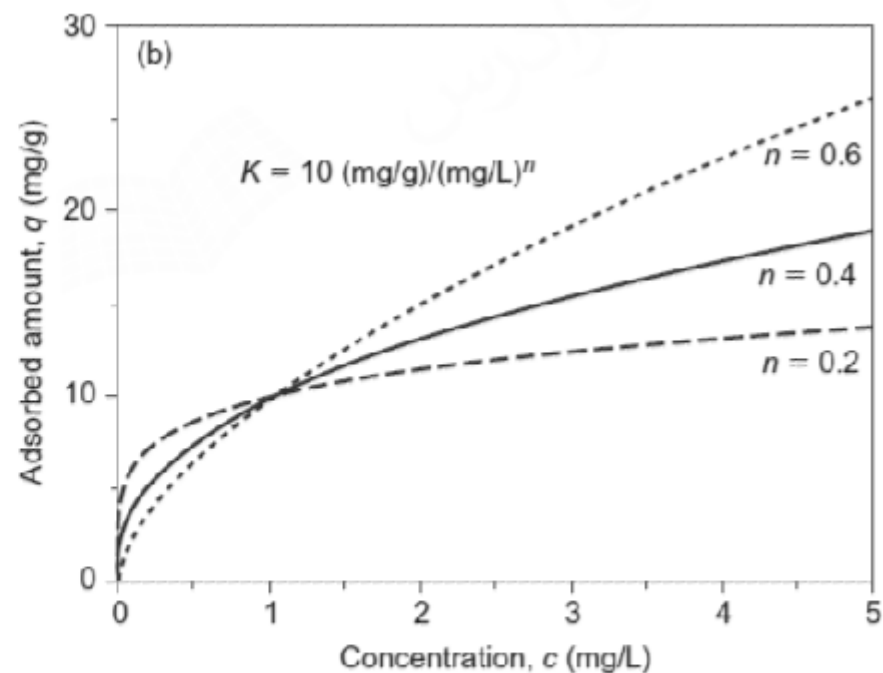
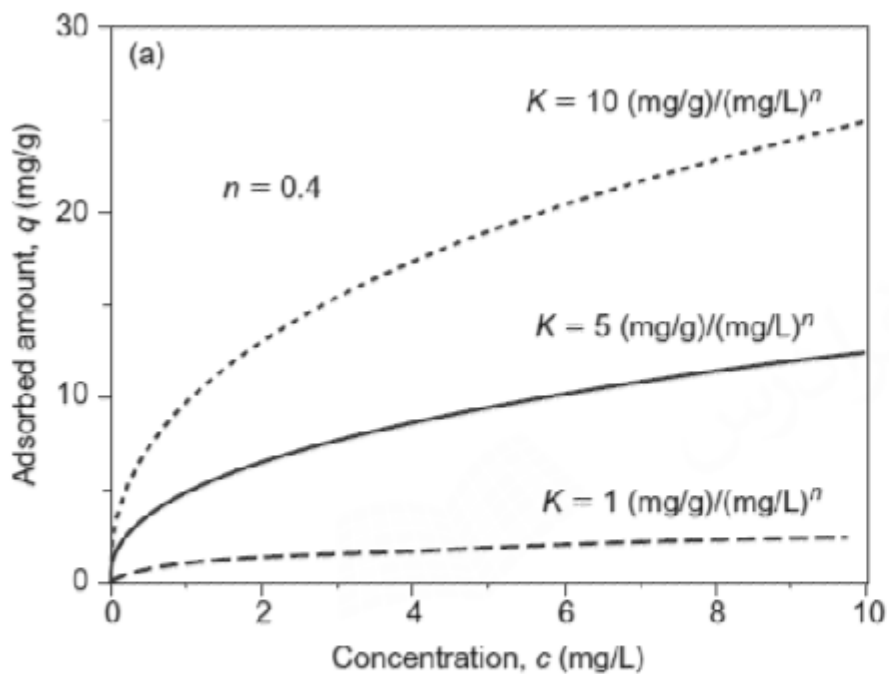
• پارامتر K قدرت جذب (مقادیر K بالاتر بارگیری بیشتر، واحد آن بستگی به واحد q و C دارد)

• انحنای ایزوترم n



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل فروندلیچ (۲ پارامتری)

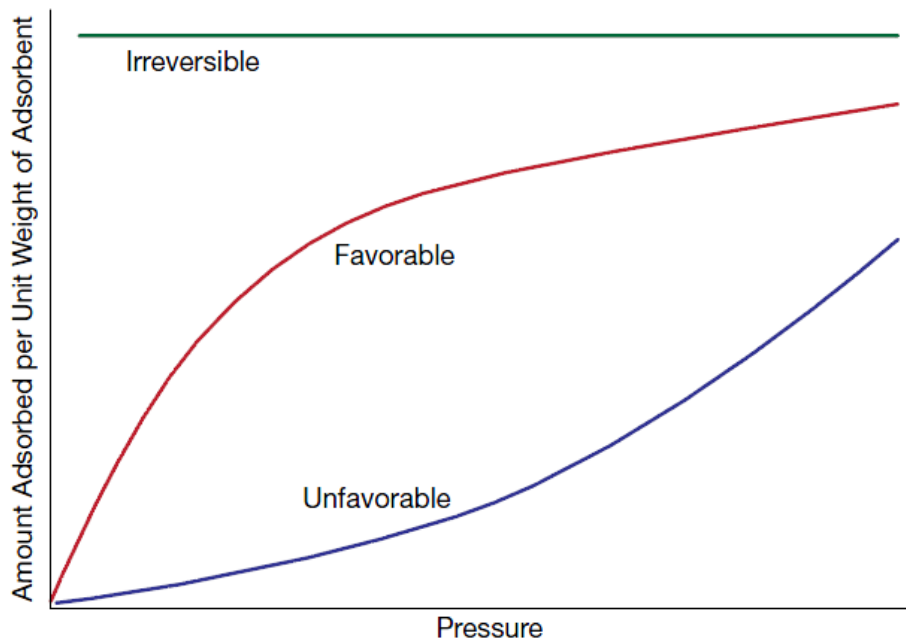


تأثیر پارامترهای فروندلیچ بر شکل ایزوترم



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

جذب مطلوب و نامطلوب



- جذب مطلوب دارای واجذب نامطلوب است.
- جذب بسیارمطلوب دارای واجذب بسیار نامطلوب بوده و در نتیجه برگشت ناپذیر است.



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مثال: آزمایشاتی بمنظور بررسی شرایط تعادلی جذب ترتیب داده شده است. روش آزمایش به اینصورت است که مقدار مشخصی از جاذب کربن فعال به فلاکس حاوی 500ml از پساب صنعتی اضافه می شود. همچنین یک فلاکس بدون کربن فعال نیز بعنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شده است. با انجام تست COD بار آلی ترکیبات شیمیایی اندازه گیری شده است. داده های موجود در جدول نتایج را با استفاده از مدل فروندلیچ تحلیل نمائید.



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

Log q_e	Log C_e	q_e (mg/mg)	جرم آلاینده جذب شده (mg)	COD نهایی (mg/l)	حجم پساب صنعتی (ml)	جرم کربن فعال (mg)	شماره فلاکس
-1.30	0.54	0.050	48.25	3.5	500	965	1
-1.19	0.72	0.064	47.40	5.2	500	740	2
-1.08	0.90	0.084	46.00	8.0	500	548	3
-0.96	1.10	0.110	43.75	12.5	500	398	4
-0.82	1.31	0.150	39.75	20.5	500	265	5
-0.70	1.52	0.200	33.50	33	500	168	6
...	2	0	0	100	500	0	7



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

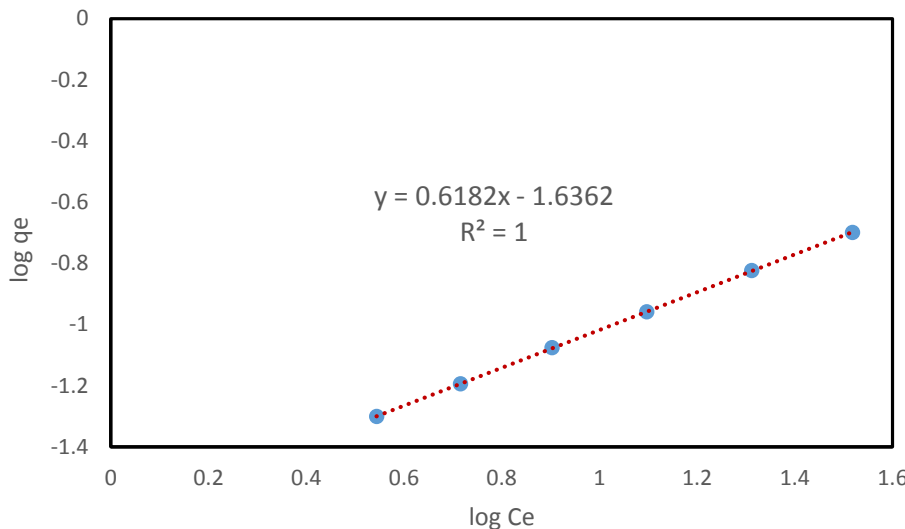
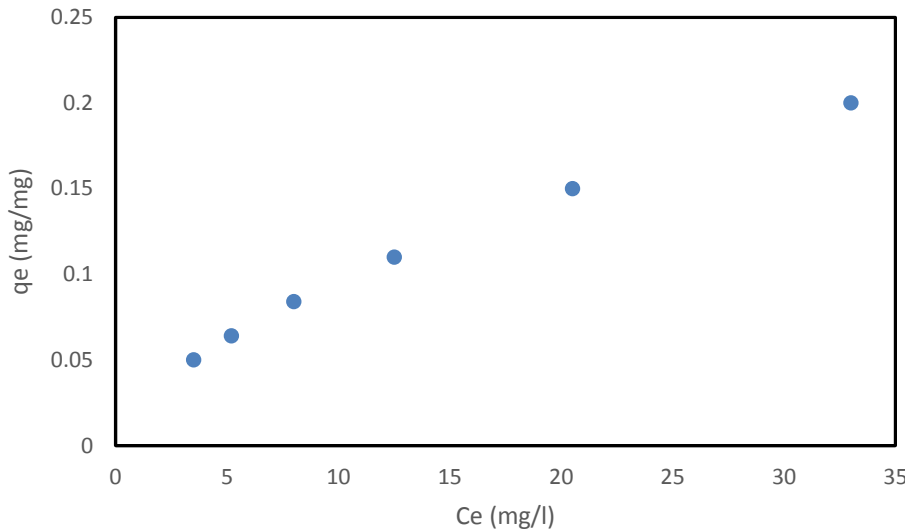
محاسبات آزمایش ۱:

جرم آلاینده جذب شده

Mass of Adsorbate

$$= (100 - 3.5) \text{ mg/l} \times 500 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}$$
$$= 48.25 \text{ mg}$$

$$q_e = \frac{\text{Mass of Adsorbate}}{\text{Mass of Adsorbent}} = \frac{48.25 \text{ mg}}{965 \text{ mg}}$$
$$= 0.05 \text{ mg/mg}$$



حال با استفاده از فرم خطی مدل فروندلیچ

معادله بهترین خط گذرنده از داده های $\log q_e$

بر حسب $\log C_e$ را بدست آورده و دو پارامتر

مدل را با توجه به مقادیر شیب و عرض از مبدأ

این خط تعیین می نمایم.



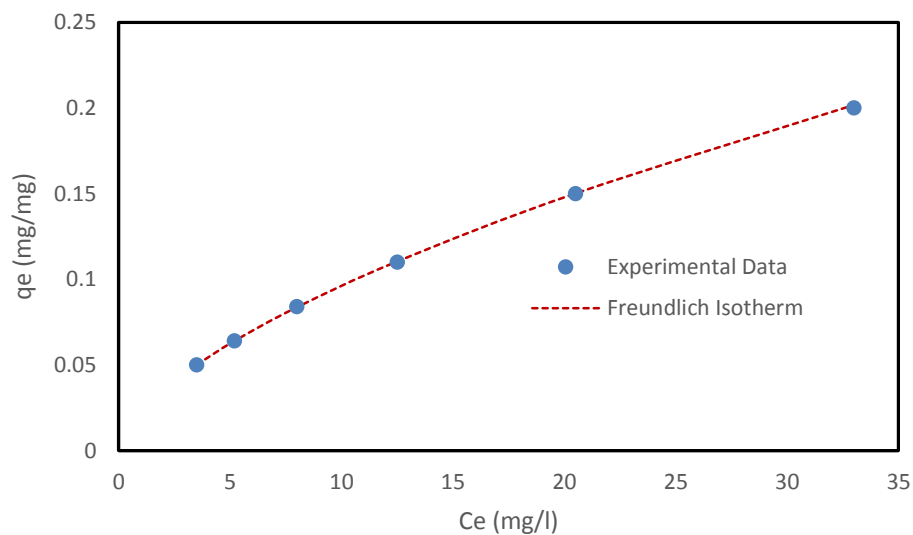
مدل های توصیفی ایزوترم جذب

فرم خطی مدل فروندلیچ

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \iff y = 0.6182x - 1.6362$$

$$n = \frac{1}{0.6182} = 1.61$$

$$\log K = -1.6362 \Rightarrow K = 0.023$$





مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل تمکین

فرضیات اصلی مدل ایزوترم تمکین (Temkin Isotherm) عبارتند از:

- ۱- سطح ناهمگن: مانند فروندلیچ، مدل تمکین فرض می کند که سطح جاذب از نظر انرژی یکنواخت نیست و جایگاه های فعال با انرژی های متفاوت وجود دارند.
- ۲- کاهش خطی گرمای جذب با پوشش سطح: مهم ترین فرض تمکین این است که گرمای جذب با افزایش پوشش سطح به صورت خطی کاهش می یابد (نه به صورت لگاریتمی مانند فروندلیچ). این کاهش به دلیل برهم کنش های دافعه بین مولکول های جذب شده (یا ناهمگنی سطح) است.
- ۳- توزیع یکنواخت انرژی های جذب: فرض می شود که انرژی های جذب برای جایگاه های مختلف، به طور یکنواخت در یک بازه مشخص توزیع شده اند. این برخلاف فروندلیچ است که توزیع نمایی را فرض می کند.
- ۴- پوشش سطحی متوسط: مدل تمکین به طور خاص برای محدوده متوسط پوشش سطح (نه خیلی کم و نه نزدیک به اشباع) معتبر است. در پوشش های خیلی کم یا خیلی زیاد، این مدل دقت خود را از دست می دهد.
- ۵- برهم کنش غیرمستقیم مولکول ها: کاهش خطی گرمای جذب ناشی از برهم کنش غیرمستقیم (مثلاً از طریق تغییر در سطح یا دافعه الکترواستاتیک) بین مولکول های جذب شده در نظر گرفته می شود.

نکته مهم: ایزوترم تمکین معمولاً برای جذب شیمیایی روی سطوح ناهمگن و در غلظت های متوسط به کار می رود.



مدل های توصیفی ایزوترم جذب

مدل تمکین

این مدل برای سطوح ناهمگن با کاهش خطی گرمای جذب بر حسب پوشش سطح به کار می رود. معادله ایزوترم تمکین به صورت غیرخطی و خطی به شرح زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \Rightarrow q_e = B \ln(A_T C_e) \Rightarrow q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

A_T : ثابت تعادل تمکین. مربوط به انرژی اتصال (چسبندگی) است. هرچه بزرگتر باشد، برهمکنش قوی تر است.

b_T : ثابت تمکین - نشان دهنده تغییر گرمای جذب با پوشش سطح (معمولاً مثبت)

B : ثابت تمکین خطی

R : ثابت جهانی گازها

T : دمای مطلق



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل های سینتیک جذب (Adsorption Kinetics) برای توصیف سرعت جذب ماده جذب شونده روی سطح جاذب و تعیین مکانیسم حاکم بر فرایند (مانند نفوذ، واکنش شیمیایی یا انتقال جرم) به کار می روند. در ادامه مهم ترین مدل های سینتیک همراه با معادلات، فرضیات و پارامترها توضیح داده می شود.



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل شبه درجه یک (Pseudo-First-Order) - مدل لاگر گرن

این مدل برای مراحل اولیه جذب و زمانی که سرعت جذب به غلظت ماده جذب شونده وابسته است، به کار می رود.

فرضیات:

- سرعت جذب متناسب با تعداد جایگاه های خالی سطح است.
- جذب از نوع فیزیکی یا شیمیایی ضعیف باشد.
- معمولاً در غلظت های اولیه پایین و پوشش سطح کم معتبر است.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \Rightarrow \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

q_t : ظرفیت جذب در زمان t

q_e : ظرفیت جذب در حالت تعادل

k_1 : ثابت سرعت شبه درجه یک



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل شبه درجه دو (Pseudo-Second-Order) - مدل هو و مک کی

این مدل برای بسیاری از سیستم‌های جذب شیمیایی و زمانی که مکانیسم محدودکننده سرعت، برهمکنش شیمیایی بین جاذب و جذب شونده باشد، کاربرد دارد.
فرضیات:

- جذب از نوع شیمیایی و با تشکیل پیوندهای ظرفیتی همراه است.
- سرعت جذب به مربع تعداد جایگاه‌های خالی وابسته است.
- اغلب در کل بازه زمانی جذب (از ابتدا تا تعادل) برآزش بهتری نسبت به مدل درجه یک دارد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \Rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

k_2 : ثابت سرعت شبه درجه دو



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مثال: آزمایشاتی بمنظور بررسی سینتیک جذب رنگ متیلن بلو در محلول آبی با غلظت اولیه 50 mg/L در دمای 298 K ترتیب داده شده است. روش آزمایش به اینصورت است که مقدار 0.05 g از جاذب کربن فعال به ظرف حاوی 100 ml از محلول آبی با سرعت همزن 200 rpm اضافه می شود. با انجام تست رنگ سنجی غلظت متیلن بلو در زمان های مختلف اندازه گیری شده است. داده های موجود در جدول نتایج را با استفاده از مدل شبه درجه یک و دو تحلیل نمائید.



مدل های توصیفی سینتیک جذب

t/q_t	$\ln(q_e - q_t)$	q_t (mg/g)	غلظت نهایی (mg/l)	غلظت اولیه (mg/l)	حجم محلول (ml)	جرم کربن فعال (g)	زمان (min)
...	4.520	0	50.0	50	100	0.05	0
0.1923	4.190	26.0	37.0	50	100	0.05	5
0.2326	3.892	43.0	28.5	50	100	0.05	10
0.3226	3.401	62.0	19.0	50	100	0.05	20
0.4109	2.944	73.0	13.5	50	100	0.05	30
0.5422	2.197	83.0	8.5	50	100	0.05	45
0.6818	1.386	88.0	6.0	50	100	0.05	60
0.9890	0.000	91.0	4.5	50	100	0.05	90
1.3043	...	92.0 (q_e)	4.0	50	100	0.05	120



مدل های توصیفی سینتیک جذب

محاسبات ردیف ۲ داده ها:

جرم آلاینده جذب شده

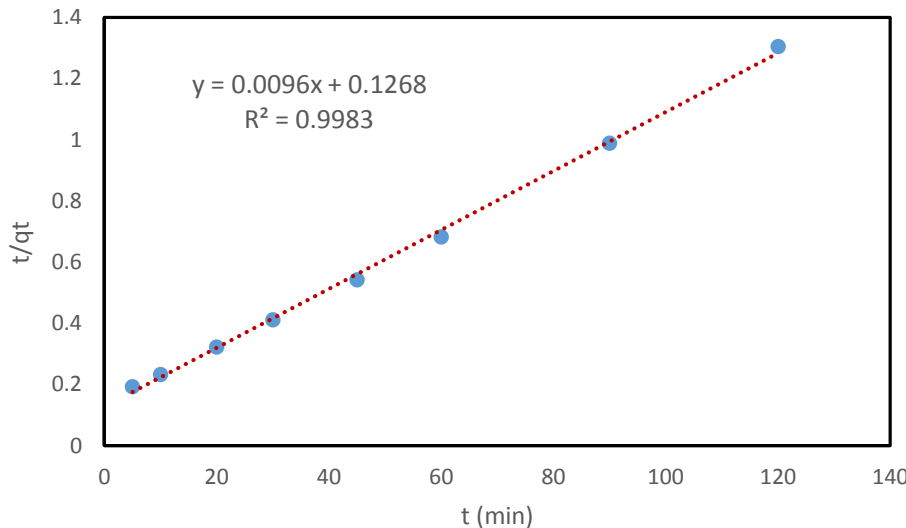
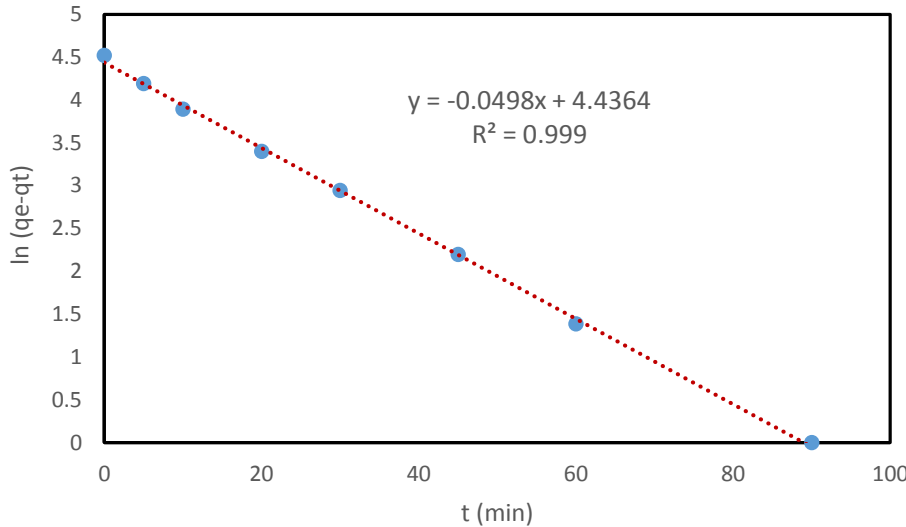
Mass of Adsorbate

$$= (50 - 37) \text{ mg/l} \times 100 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}$$

$$= 1.3 \text{ mg}$$

$$q_t = \frac{\text{Mass of Adsorbate}}{\text{Mass of Adsorbent}} = \frac{1.3 \text{ mg}}{0.05 \text{ g}}$$

$$= 26 \text{ mg/g}$$



حال با استفاده از فرم خطی مدل های سینتیکی

می توان پارامترهای مدل را با توجه به مقادیر

شیب و عرض از مبدأ این خط تعیین نمود.



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل شبه درجه اول

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \Leftrightarrow \quad y = -0.0498x + 4.4364$$

$$k_1 = 0.0498 \text{ min}^{-1} \quad q_{e,cal} = 84.47 \text{ mg/g}$$

مدل شبه درجه دوم

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \Leftrightarrow \quad y = 0.0096x + 0.1268$$

$$q_{e,cal} = 104.16 \text{ mg/g} \quad k_2 = 0.0007268 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$$



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل الویچ (Elovich)

این مدل برای جذب شیمیایی روی سطوح ناهمگن که با گذشت زمان سرعت به صورت نمایی کاهش می یابد، مناسب است.

فرضیات:

- سطح جاذب بسیار ناهمگن است.
- انرژی فعال سازی با پوشش سطح افزایش می یابد.
- برای داده های دور از تعادل و جذب شیمیایی آهسته کاربرد دارد.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad \Rightarrow \quad q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

α : نرخ اولیه جذب

β : ثابت مربوط به سطح پوشش و انرژی فعال سازی



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل نفوذ درون ذره ای (Intraparticle Diffusion) - مدل وبر و موریس

این مدل مشخص می کند که آیا نفوذ ماده جذب شونده به درون منافذ جاذب، گام محدودکننده سرعت است یا خیر.

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C$$

k_{id} : ثابت نفوذ درون ذره ای

C : ضریب مربوط به ضخامت لایه مرزی (هرچه بزرگتر باشد، اثر لایه مرزی بیشتر است)

داده ها را به فرم خطی درآورده، اگر خط از مبدأ بگذرد ($C \approx 0$)، نفوذ درون ذره ای تنها گام محدودکننده است. اگر خط دارای عرض از مبدأ مثبت باشد، چندین مکانیسم (مانند نفوذ لایه مرزی + نفوذ درون ذره ای) همزمان نقش دارند.



مدل های توصیفی سینتیک جذب

مدل نفوذ لایه مرزی (Boyd)

این مدل مشخص می کند که آیا نفوذ فیلم (لایه مرزی اطراف ذرات جاذب) محدودکننده سرعت است یا نفوذ درون ذره ای؟

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 B_t)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e}$$

B_t : تابعی از زمان

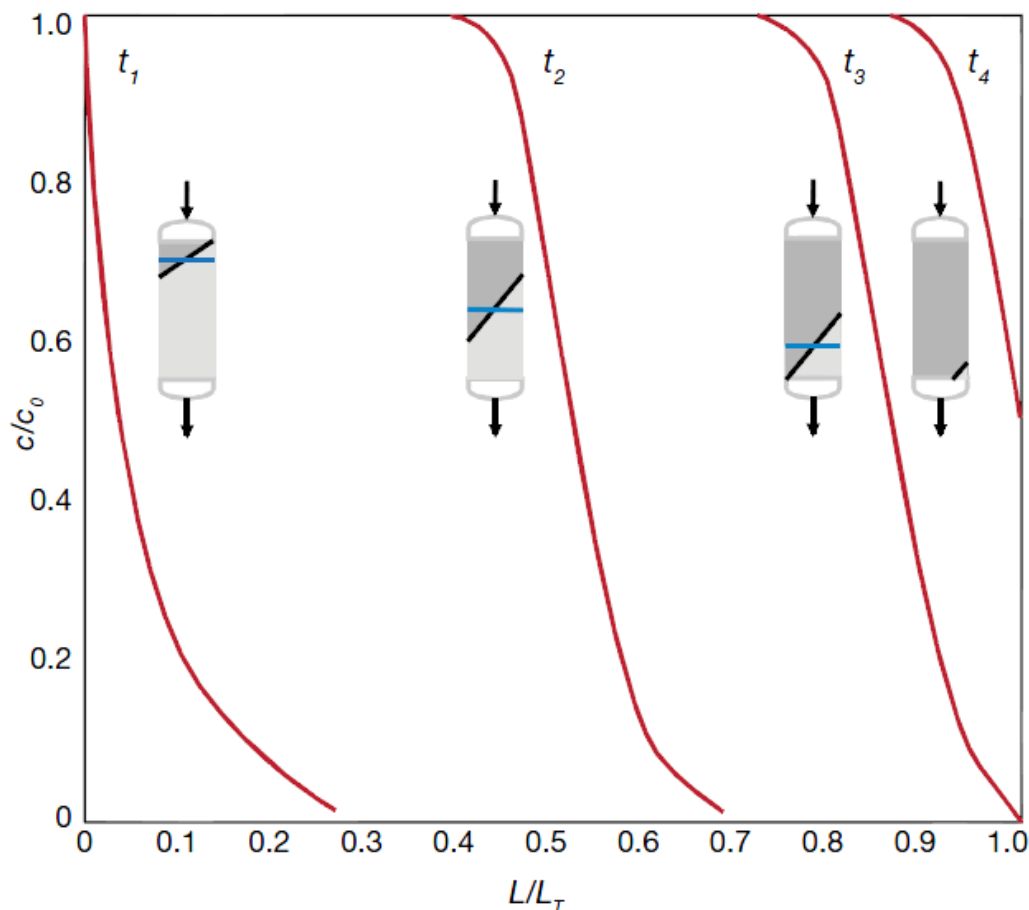
$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F)$$

شکل ساده خطی برای $F > 0.85$

نحوه تفسیر: با رسم B_t بر حسب t اگر خط مستقیم از مبدأ بگذرد، نفوذ درون ذره های محدودکننده است. در غیر این صورت، نفوذ لایه مرزی حاکم است.



اصول دینامیک جذب



- c = concentration of adsorbate
- c_0 = concentration of adsorbate in the incoming liquid
- L = length along the bed
- L_T = total bed length
- t = time

الگوی غلظت در بسترهای ثابت

در جذب با بستر ثابت، غلظت در فاز سیال و فاز جامد هم با زمان و هم با مکان در بستر تغییر می کند. در ابتدا بیشتر انتقال جرم در نزدیکی ورودی بستر جایی که سیال برای اولین مرتبه با جاذب تماس می یابد صورت می گیرد. اگر در آغاز جامد فاقد ماده جذب شده باشد غلظت در سیال به صورت نمایی با فاصله کاهش می یابد و قبل از رسیدن به انتهای بستر لزوماً به صفر می رسد.

پروفایل غلظت با منحنی t_1 در شکل روبرو نشان داده شده است که در آن c/c_0 غلظت در سیال نسبت به غلظت در خوراک است. پس از چند دقیقه جامد نزدیک ورودی تقریباً سیر می شود و بیشتر انتقال جرم دورتر از ورودی صورت می گیرد و شیب گرادیان غلظت S شکل می شود (منحنی t_2). منطقه ای که بیشتر تغییر غلظت در آن صورت می گیرد منطقه انتقال جرم خوانده می شود و حدود آن اغلب بین مقادیر 0.05 تا 0.95 برای c/c_0 در نظر گرفته می شود.

با گذشت زمان همان طور که در منحنی های t_3 و t_4 نشان داده شده است منطقه انتقال جرم به سمت پایین بستر حرکت می کند.



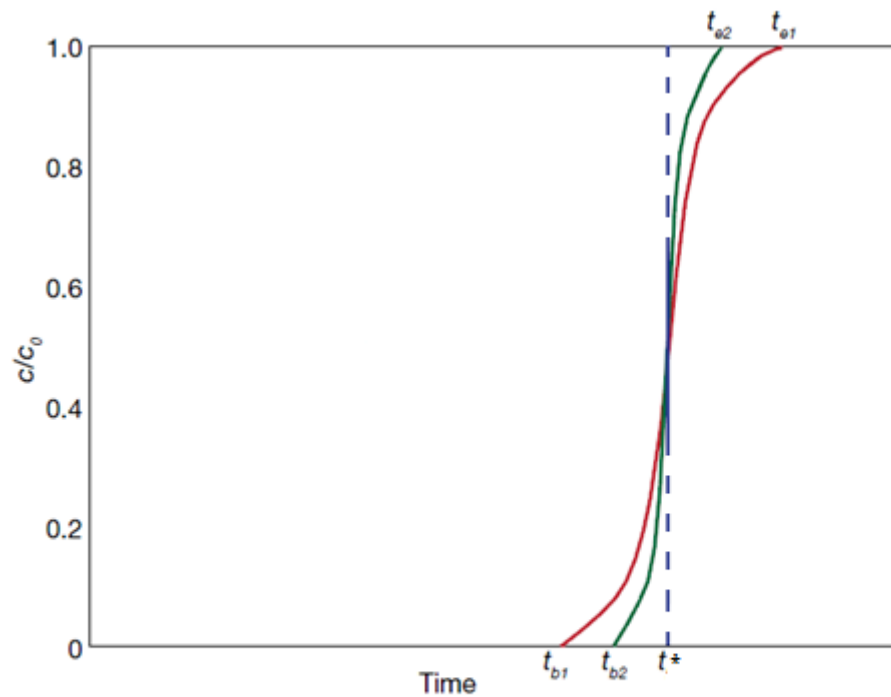
اصول دینامیک جذب

منحنی های تغییر ناگهانی

منحنی نشان داده شده در شکل روبرو منحنی تغییر ناگهانی خوانده می شود. همان طور که در شکل نشان داده شده است در زمان های کمتر از t_b غلظت خروجی عملاً صفر است. وقتی که غلظت به یک مقدار مجاز حدی یا نقطه شکست می رسد جریان متوقف شده یا به بستری از جاذب تازه فرستاده می شود. اغلب غلظت نسبی در نقطه ی شکست ۰/۰۵ یا ۰/۱۰ در نظر گرفته می شود.

اگر جذب تا مراحل بعد از نقطه شکست نیز ادامه داده شود همان طور که در شکل نشان داده شده است غلظت به سرعت به حدود ۰/۵ و سپس به ۱ نزدیک می شود. این منحنی S شکل شبیه پروفایل غلظت داخلیست و اغلب تقریباً متقارن است.

به کمک موازنه جرم می توان نشان داد که اگر کل بستر به تعادل با خوراک برسد سطح بین منحنی و خطی در $c/c_0=1$ متناسب با کل ماده جذب شده است. مقدار ماده جذب شده همچنین متناسب با سطح مستطیل سمت چپ خط چین t^* است. t^* زمان ایده آل جذب در منحنی عمودی تغییر ناگهانی است. در یک منحنی متقارن این زمان ایده ال همچنین زمانیست که به $c/c_0=0.5$ می رسد. حرکت جبهه جذب در بستر و تاثیر متغیرهای فرایند بر t^* را می توان با یک موازنه جرم ساده به دست آورد.



- c = concentration of adsorbate in the effluent
- c_0 = concentration of adsorbate in the incoming liquid
- t_b = breakthrough time
- t_o = equilibration time



اصول دینامیک جذب

در واحد سطح مقطع بستر، دبی جرمی جریان خوراک برابر حاصل ضرب سرعت ظاهری و غلظت است:

$$F_0 = u_0 c_0$$

در یک منحنی ایده آل تغییر ناگهانی، تمام ماده جذب شونده ورودی در زمان t^* جذب می شود و غلظت روی جامد از مقدار اولیه W_0 به مقدار تعادلی یا سیر شده W_{sat} افزایش یافته است بدین ترتیب:

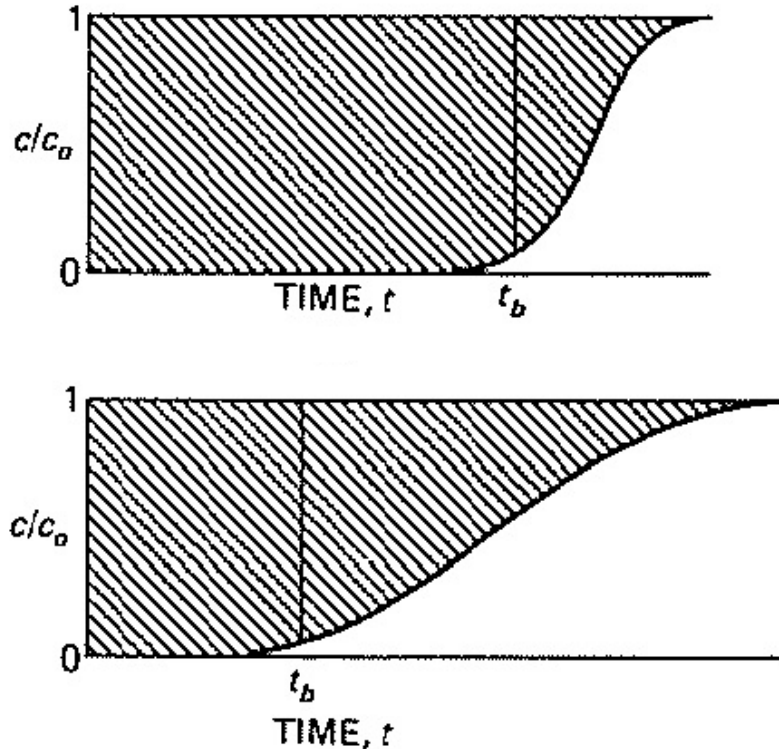
$$u_0 c_0 t^* = L \rho_b (W_{sat} - W_0)$$

$$\rightarrow t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{u_0 c_0}$$

که در آن L و ρ_b به ترتیب طول و چگالی توده بستر هستند. در جاذب تازه یا کاملاً احیاء شده $W_0=0$ است ولی احیاء کامل اغلب پرهزینه است.



اصول دینامیک جذب



زمان شکست t_b همیشه کمتر از t^* است و مقدار واقعی ماده جذب شده در نقطه شکست را می توان با انتگرال گیری از منحنی تغییر ناگهانی تا زمان t_b همانگونه که در شکل روبرو نشان داده شده است تعیین کرد. اگر منطقه انتقال جرم نسبت به طول بستر باریک باشد، شیب منحنی تغییر ناگهانی نسبتاً تند خواهد بود و همان گونه که در شکل بالا مشهود است. بیشتر ظرفیت جامد در نقطه شکست مورد استفاده قرار خواهد گرفت. وقتی که طول منطقه انتقال جرم تقریباً معادل با طول بستر باشد، منحنی تغییر ناگهانی بسیار گسترده است و همان گونه که در شکل پایین نشان داده شده است، کمتر از نصف ظرفیت بستر مورد استفاده قرار می گیرد. برخورداری از یک منطقه انتقال جرم باریک برای استفاده ی موثر از جاذب و کاهش هزینه های انرژی به هنگام عملیات احیاء مطلوب است. در حالت ایده آل به دلیل عدم وجود مقاومت در برابر انتقال جرم و پاشیدگی محوری پهنای منطقه انتقال جرم ناچیز خواهد بود و منحنی تغییر ناگهانی یک خط عمودی از 0 تا 1 جایی که تمام جامد سیر می شود، خواهد بود. افزایش مقیاس

پهنای منطقه انتقال جرم به سرعت انتقال جرم، سرعت جریان و شکل منحنی تعادلی بستگی دارد. روش های پیش بینی پروفایل غلظت و پهنای منطقه منتشر شده اند، ولی اغلب محاسبات طولانی مورد نیاز است و ممکن است به علت عدم اطمینان به روابط انتقال جرم نتایج درست نباشند. معمولاً مقیاس ستون های جذب را با استفاده از آزمون های آزمایشگاهی در بستری کم قطر افزایش می دهند و واحد بزرگ برای همان اندازه ذرات و سرعت ظاهری طراحی می شود.



اصول دینامیک جذب

طول بستر دست نخورده

برای سیستم هایی با منحنی همدمای مطلوب، پروفایل غلظت در منطقه ی انتقال جرم به سرعت شکل و پهنای مشخصی پیدا می کند که با حرکت منطقه به سمت پایین بستر تغییر نمی کند. بدین ترتیب از آزمایش با طول های مختلفی از بستر، شکل منحنی های تغییر ناگهانی ثابت می ماند، ولی در بسترهای طویلتر منطقه انتقال جرم کسر کوچکتری از طول بستر را تشکیل می دهد و کسر بزرگتری از بستر مورد استفاده قرار می گیرد. در نقطه ی شکست، جامد موجود در بین ورودی بستر و آغاز منطقه انتقال جرم کاملاً سیر شده و در تعادل با خوراک است. وضعیت جامد موجود در منطقه انتقال جرم از حالت تقریباً سیر شده تا حالت تقریباً عاری از ماده ی جذب شده متغیر است و با تقریب نه چندان دقیق می توان فرض کرد که این جامد حدوداً نیمه سیر شده است. این مطلب معادل آن است که حدوداً نیمی از جامد در منطقه ی انتقال جرم کاملاً سیر شده و نیمی از آن دست نخورده است. اصل افزایش مقیاس این است که مقدار جامد دست نخورده یا طول بستر دست نخورده با طول کل بستر تغییر نمی کند.

برای محاسبه طول بستر دست نخورده با استفاده از منحنی تغییر ناگهانی کل ماده ی جذب شده تا نقطه شکست را از طریق انتگرال گیری تعیین می کنند. ظرفیت جذب با انتگرال گیری از منحنی کامل تغییر ناگهانی یا آزمایش های جداگانه تعادلی به دست می آید. نسبت این دو کمیت کسری از ظرفیت بستر است که تا نقطه شکست استفاده شده است و یک منهای این نسبت کسر بستر دست نخورده خواهد بود. کسر بستر دست نخورده به طول معادل بستر دست نخورده (LUB) که ثابت فرض می شود تبدیل می شود. زمان نقطه شکست به کمک زمان ایده آل و کسر بستر استفاده شده محاسبه می شود:

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$$

مثلاً اگر 60 درصد بستری به ارتفاع 20 سانتی متر در نقطه شکست مورد استفاده واقع شده باشد، طول بستر دست نخورده 8 سانتی متر است. با افزایش طول بستر به 40 سانتی متر کسر بستر دست نخورده به $8/40$ یا 20 درصد می رسد. بنابراین

به علت طول بیشتر بستر و کسر دست خورده بزرگتر، زمان نقطه شکست با ضریب $2.67 = \frac{40}{20} \times \frac{0.8}{0.6}$ افزایش می یابد.



اصول دینامیک جذب

مثال: یک بستر ثابت جذب سطحی به قطر ۱۰ cm و با ارتفاع ۱ m از جاذب پر شده است. جریان مایع با چگالی 1000 kg/m^3 حاوی ۰/۵ درصد از ماده جذب شونده و با سرعت پرشدن 5 hr^{-1} از این بستر عبور می کند. منحنی شکست این بستر تقریباً متقارن و S شکل است. ماده جذب شونده پس از گذشت ۱۰ hr در خروجی بستر مشاهده شده و پس از گذشت ۱۱ hr غلظت آن برابر با غلظت ورودی بستر می گردد. ظرفیت جذب بستر تا نقطه شکست، ظرفیت کامل تعادلی جذب و طول بستر دست نخورده را محاسبه کنید.

ابتدا باید شدت جریان مایع و جذب شونده محاسبه گردد:

$$\text{حجم بستر } V_b = \frac{\pi \times (0.1\text{m})^2}{4} \times 1\text{m} = 0.0079 \text{ m}^3$$

$$\text{دبی حجمی مایع } Q_L = 5\text{hr}^{-1} \times V_b = 0.0395 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$\text{دبی جرمی جذب شونده } F_{A0} = 0.0395 \frac{\text{m}^3}{\text{hr}} \times 1000\text{kg/m}^3 \times 0.005 = 0.1975 \text{ kg/hr}$$



اصول دینامیک جذب

با توجه به اینکه زمان شکست $t_b = 10 \text{ hr}$ می باشد می توان ظرفیت جذب تا زمان شکست را در واحد حجم بستر محاسبه نمود:

$$q_{(t_b)} = \frac{0.1975 \text{ kg/hr} \times 10 \text{ hr}}{0.0079 \text{ m}^3} = 250 \text{ kg/m}^3$$

در منطقه انتقال جرم نیمی از زمان رسیدن به تعادل، برای تعیین زمان ایده ال منظور می شود. بنابراین زمان ایده ال برابر با $t^* = 10.5 \text{ hr}$ بوده و ظرفیت جذب کامل بصورت زیر محاسبه می شود:

$$q_{(t^*)} = \frac{0.1975 \text{ kg/hr} \times 10.5 \text{ hr}}{0.0079 \text{ m}^3} = 262.5 \text{ kg/m}^3$$

در نهایت با استفاده از رابطه زیر طول بستر دست نخورده تعیین می گردد:

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right) \rightarrow LUB = L \left(1 - \frac{t_b}{t^*}\right) = 1 \text{ m} \left(1 - \frac{10 \text{ hr}}{10.5 \text{ hr}}\right) = 0.048 \text{ m}$$